

05.1

Упругие свойства моно- и поликристаллических LaFeAsO , SrFe_2As_2 и LiFeAs — базисных фаз новых FeAs сверхпроводников

© И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2009 г.

С использованием *ab initio* метода FLAPW-GGA рассчитаны параметры упругости (константы упругости (C_{ij}), модули объемного сжатия (B) и сдвига (G)) для слоистых тетрагональных кристаллов LaFeAsO , SrFe_2As_2 и LiFeAs , которые являются базисными фазами для групп новых „1111“, „122“ и „111“ FeAs сверхпроводников. Впервые выполнены численные оценки модулей объемного сжатия, сдвига, Юнга и отношения Пуассона для соответствующих поликристаллических керамик.

PACS: 71.18+y, 71.15.Mb, 74.25.Jb

Одним из наиболее важных событий 2008 г. в области сверхпроводимости явилось обнаружение [1] критического перехода ($T_c \sim 26$ K) в допированном фтором оксиарсениде железа и лантана $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Этот материал стал первым в открытом вскоре многочисленном классе так называемых „1111“ FeAs сверхпроводников (СП). Вскоре обнаружены еще две новые группы FeAs СП на основе „122“ и „111“ фаз, базисными фазами для которых являются $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) и $B\text{FeAs}$ ($B = \text{Li}, \text{Na}$) соответственно (обзор [2]).

Большое внимание, уделяемое в настоящее время изучению физико-химических свойств сверхпроводящих FeAs материалов, связано с несколькими обстоятельствами. Во-первых, наличие в их составе магнитных атомов железа представляет исключительный интерес для развития общей теории высокотемпературной сверхпроводимости. Во-вторых, для этих СП обнаружены очень высокие значения верхних критических полей, т.е. данные материалы привлекательны для создания по-

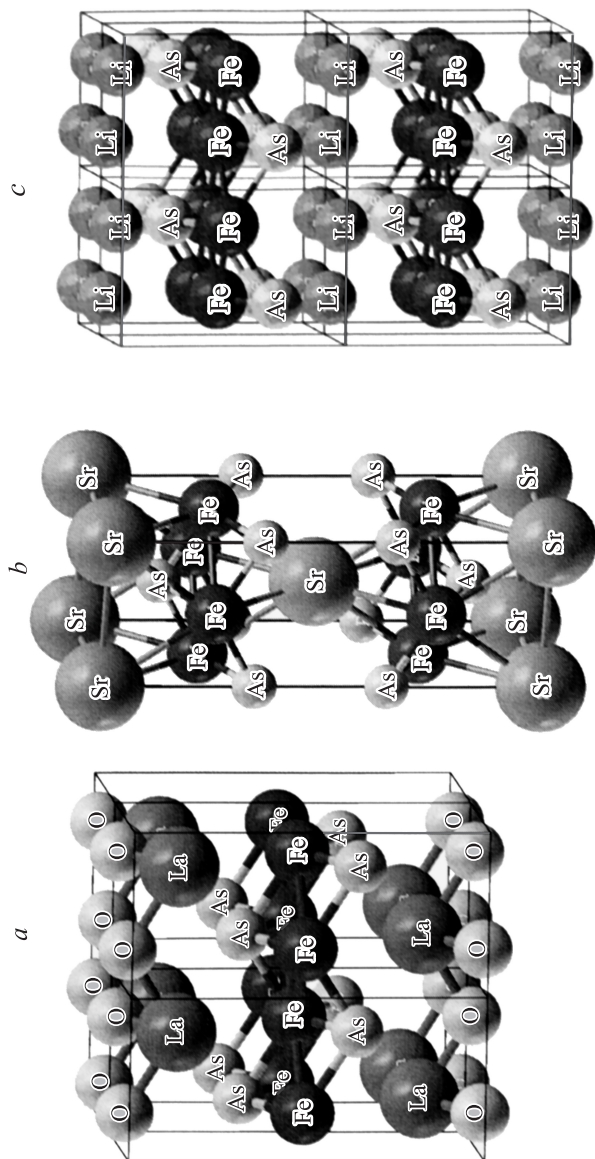
стоянных магнитов с экстремальными значениями магнитной индукции. Наконец, высокие (отрицательные) коэффициенты Зеебека ряда „1111“ фаз при низких температурах указывают, что эти соединения с высокой электронной проводимостью могут стать перспективными материалами для термоэлектрических модулей, работающих в области азотных температур, см. обзоры [2,3].

Очевидно, что прогнозируемые технологические перспективы использования новых FeAs материалов определяются совокупностью их физико-химических свойств, к важнейшим из которых относятся механические характеристики.

В настоящей работе *ab initio* метод FLAPW-GGA использован для сравнительного исследования параметров упругости (констант упругости (C_{ij}), модулей объемного сжатия (B), сдвига (G)) слоистых тетрагональных кристаллов LaFeAsO, SrFe₂As₂ и LiFeAs, которые являются базисными фазами для упомянутых групп новых „1111“, „122“ и „111“ FeAs СП. Кроме того, поскольку FeAs материалы чаще всего синтезируются в виде поликристаллических образцов (см. [2]), мы впервые выполнили численные оценки модулей объемного сжатия, сдвига, Юнга и отношения Пуассона для соответствующих поликристаллических керамик.

Все рассматриваемые „1111“, „122“ и „111“ FeAs фазы являются анизотропными (квазидвумерными) системами, кристаллическая структура которых (тетрагональной симметрии) имеет слоистый тип. Так, фаза LaFeAsO образована чередующимися слоями [FeAs] и [LaO]. В ячейке ($Z = 2$) атомы расположены в позициях: Fe: $2b$ ($3/2, 1/4, 1/2$); As: $2c$ ($1/4, 1/4, z_{As}$), La: $2c$ ($1/4, 1/4, z_{La}$) и O: $2a$ ($3/4, 1/4, 0$). Фаза SrFe₂As₂ составлена слоями [FeAs] и атомными сетками Sr; в ячейке ($Z = 2$) атомы занимают позиции: Fe: $4d$ ($1/2, 0, 1/4$); As: $4e$ ($0, 0, z_{As}$) и Sr: $2a$ ($0, 0, 0$). Наконец, кристалл LiFeAs образован слоями [FeAs] и атомными сетками лития. В ячейке ($Z = 2$) атомы расположены в позициях: Fe: $2a$ ($3/4, 1/4, 1/2$), Li: $2b$ ($3/4, 1/4, 0$) и As: $2c$ ($1/4, 1/4, z_{As}$). Для рассмотренных фаз (их фрагменты представлены на рисунке) z_{As} , z_{La} — так называемые внутренние параметры, см. [2,3].

Расчеты проведены полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k) [4] с обобщенной градиентной поправкой (GGA) обменно-корреляционного потенциала [5]. Точность расчета полной энергии (E_{tot}) при оптимизации геометрии была не



Кристаллические структуры LaFeAsO (*a*), SrFe_2As_2 (*b*) и LiFeAs (*c*).

Таблица 1. Константы упругости (C_{ij} , GPa), модули всестороннего сжатия (B , GPa) и сдвига (G , GPa) для тетрагональных монокристаллических LaFeAsO, SrFe₂As₂ и LiFeAs

Фаза/параметры	LaFeAsO	SrFe ₂ As ₂	LiFeAs
C_{11}	191.9	166.1	176
C_{12}	55.9	30.2	55
C_{13}	61.6	36.9	62
C_{33}	144.8	65.0	131
C_{44}	44.1	~ 0	56
C_{66}	77.9	80.5	72
B_V^*	98.5	67.3	93.4
G_V^*	56.5	32.1	57.1

* В приближении Фойгта.

Таблица 2. Оценки параметров упругости (в приближении Фойгта–Реусса–Хилла) для LaFeAsO, SrFe₂As₂ и LiFeAs керамик. Приведены: модули всестороннего сжатия (B_{VRH} , GPa), сжимаемость (β_{VRH} , GPa⁻¹), модули сдвига (G_{VRH} , GPa), Юнга (Y_{VRH} , GPa) и отношение Пуассона (ν)

Фаза	B_{VRH}	β_{VRH}	G_{VRH}	Y_{VRH}	ν
LaFeAsO	97.9	0.01022	56.2	141.5	0.259
SrFe ₂ As ₂	61.7	0.01621	2.3	6.8	0.482
LiFeAs	92.8	0.01078	58.0	144.0	0.241

хуже 0.001 mRy. Методология расчета коэффициентов упругости кристаллов подробно излагается в работе [6].

Результаты представлены в табл. 1 и 2. Для тетрагональных LaFeAsO и LiFeAs шесть независимых коэффициентов упругости (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} и C_{66}) положительны и удовлетворяют известному критерию Борна для механически устойчивой системы: $C_{11} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{66} > 0$, $(C_{11} - C_{12}) > 0$, $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ и $\{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}\} > 0$. Для SrFe₂As₂ коэффициент $C_{44} \sim 0$, т.е. этот кристалл находится на границе механической стабильности.

Модули упругости — объемного сжатия (B) и сдвига (G), рассчитывались в аппроксимации Фойгта (V, см. [6]) как:

$$B_V = \frac{1}{9} \{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}\},$$

$$G_V = \frac{1}{30} \{M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}\},$$

где $C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$ и $M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$, и приведены в табл. 1. Видно, что модули сжатия уменьшаются в последовательности $\text{LaFeAsO} > \text{LiFeAs} > \text{SrFe}_2\text{As}_2$, тогда как модули сдвига уменьшаются в последовательности $\text{LiFeAs} > \text{LaFeAsO} > \text{SrFe}_2\text{As}_2$. Для всех рассчитанных кристаллов $B > G$, т.е. параметром, лимитирующим их механическую стабильность, являются модули сдвига G .

Поскольку обсуждаемые FeAs фазы, как правило, синтезируют в виде поликристаллических образцов, нами проведены оценки параметров упругости для LaFeAsO , SrFe_2As_2 и LiFeAs керамик. Для расчетов этих поликристаллических систем, представляющих собой агрегированную смесь микрокристаллитов со случайной взаимной ориентацией, применяли процедуру усреднения величин, получаемых для монокристаллов по схемам Фойгта и Реусса, используя аппроксимацию Фойгта–Реусса–Хилла (VRH), см. [6]. В результате получили величины усредненных модулей сжатия ($B_{\text{VRH}} = 1/2(B_V + B_R)$) и сдвига ($G_{\text{VRH}} = 1/2(G_V + G_R)$), затем для керамик определяли модули Юнга ($Y_{\text{VRH}} = 9B_{\text{VRH}}G_{\text{VRH}}/(3B_{\text{VRH}} + G_{\text{VRH}})$), отношение Пуассона ($\nu = (3B_{\text{VRH}} - 2G_{\text{VRH}})/2(3B_{\text{VRH}} + G_{\text{VRH}})$) и сжимаемость ($\beta_{\text{VRH}} = 1/B_{\text{VRH}}$), см. табл. 2.

Видно, что для всех LaFeAsO , SrFe_2As_2 и LiFeAs керамик модули объемного сжатия B_{VRH} весьма малы ($\sim 98\text{--}62$ GPa) и заметно меньше, чем аналогичные величины для других СП материалов — например, для MgB_2 ($\sim 122\text{--}161$ GPa), MgCNi_3 ($\sim 172\text{--}210$ GPa), YBCO (~ 200 GPa) или $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (~ 200 GPa), см. [7]. Таким образом, в сравнении с другими известными сверхпроводниками исследуемые керамики являются мягкими материалами с высокой сжимаемостью ($\beta_{\text{VRH}} \sim 0.0108\text{--}0.0162$ 1/GPa).

Согласно критерию [8], материал является хрупким, если отношение $B/G < 1.75$. Согласно нашим расчетам, для LaOFeAs

$B_{\text{VRH}}/G_{\text{VRH}} \sim 1.74$, для LiFeAs $B_{\text{VRH}}/G_{\text{VRH}} \sim 1.60$, т.е. эти материалы лежат на границе перехода от хрупкого к пластичному состоянию, тогда как SrFe₂As₂ ($B_{\text{VRH}}/G_{\text{VRH}} \sim 26$) будет вести себя как пластичный материал. Величина отношения Пуассона (ν) для ковалентных систем мала ($\nu \sim 0.1$), тогда как для ионных кристаллов $\nu \sim 0.25$ [9]; кроме того, для ковалентных и ионных систем известны соотношения: $G \sim 1.1 V$ и $G \sim 0.6 V$ соответственно. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, согласно этим критериям, все LaFeAsO, SrFe₂As₂ и LiFeAs фазы относятся к системам с преимущественно ионным типом межатомных взаимодействий. Этот вывод непосредственно согласуется с качественными заключениями, следующими из ионных состояний молекулярных (атомных) слоев рассматриваемых фаз: LaFeAsO: $[\text{La}^{3+}\text{O}^{2-}]^{1-}/[\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-}]^{1-}$, SrFe₂As₂: $\text{Sr}^{2+}/[\text{Fe}_2\text{As}_2]^{2-}$ и LiFeAs: $\text{Li}^{1+}/[\text{FeAs}]^{1-}$, а также подтверждается имеющимися детальными исследованиями природы межатомных взаимодействий в FeAs СП, указывающими на преимущественно ионный тип связи между соседними молекулярными слоями (атомными сетками) в данных системах, обзор [2].

Таким образом, проведенные *ab initio* FLAPW-GGA расчеты показывают, что 1) LaFeAsO и LiFeAs являются механически устойчивыми кристаллами, тогда как SrFe₂As₂ находится на границе механической стабильности; 2) для всех кристаллов $B > G$, т.е. параметром, лимитирующим их механическую стабильность, являются модули сдвига G ; 3) в сравнении с другими известными сверхпроводниками (MgB₂, MgCNi₃, YNi₂B₂C, ВТСП-купраты) FeAs керамики являются мягкими материалами с высокой сжимаемостью ($\beta_{\text{VRH}} \sim 0.0108\text{--}0.0162$ 1/GPa) и 4) LaFeAsO и LiFeAs лежат на границе хрупкости, тогда как SrFe₂As₂ будет вести себя как пластичный материал.

Работа поддержана РФФИ, проект 09-03-00946-а.

Список литературы

- [1] Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. N 11. P. 3296–3299.
- [2] Ивановский А.Л. // УФН. 2008. Т. 178. В. 12. С. 1273–1306.

Письма в ЖТФ, 2009, том 35, вып. 20

- [3] Садовский М.В. // УФН. 2008. Т. 178. В. 12. С. 1243–1272.
- [4] Blaha P., Schwarz K., Madsen G. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology. Vienna, 2001.
- [5] Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V 77. N 18. P. 3865–3868.
- [6] Шейн И.Р., Кийко В.С., Макурин Ю.Н., Горбунова М.А., Ивановский А.Л. // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 6. С. 1015–1020.
- [7] Shein I.R., Ivanovskii A.L. // Scripta Materialia. 2008. V. 59. N 10. P. 1099–1102.
- [8] Pugh S.F. // Phil. Mag. 1954. V. 45. P. 833–843.
- [9] Haines J., Leger J.M., Bocquillon G. // Ann. Rev. Mater. Res. 2001. V. 31. P. 1–28.